

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

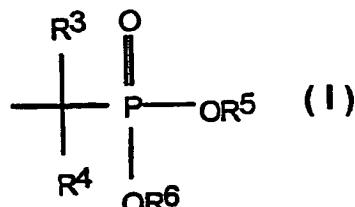
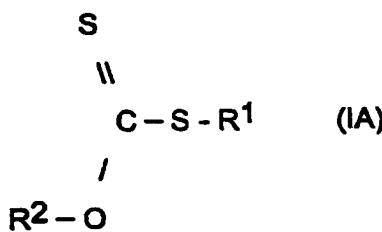
(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/42312 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08F 2/38,  
293/00, C07F 9/40GAUTHIER-GILLAIZEAU, Isabelle [FR/FR]; 4, rue  
des Mimosas, F-44470 Carquefou (FR).(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03458(74) Mandataire: JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2,  
place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).(22) Date de dépôt international:  
8 décembre 2000 (08.12.2000)(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(25) Langue de dépôt:  
français(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(26) Langue de publication:  
français

Publiée:  
— *Avec rapport de recherche internationale.*  
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR POLYMERS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION WITH XANTHATES

(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE A L'AIDE  
DE XANTHATES

WO 01/42312 A1

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing polymers, characterised in that it consists in contacting: at least an ethylenically unsaturated polymer, at least a source of free radicals, and at least a compound of general formula (IA) wherein R<sup>2</sup> represents a group of formula (I); R<sup>3</sup> being advantageously an electron-attracting group.(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de préparation de polymères, caractérisé en ce qu'on met en contact: au moins un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres, et au moins un composé de formule générale (IA), dans laquelle R<sup>2</sup> représente un groupe de formule (I), R<sup>3</sup> étant avantageusement un groupe électroattracteur.

Procédé de synthèse de polymères par polymérisation  
radicalaire contrôlée à l'aide de xanthates

La présente invention concerne un nouveau procédé de  
5 polymérisation radicalaire "contrôlée" ou "vivante" donnant accès à des  
polymères, notamment des copolymères séquencés.

Les polymères séquencés (polymères à blocs) sont habituellement  
préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente  
10 l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que de certains types de  
monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène, et de requérir un  
milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à  
l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des contraintes  
de mise en oeuvre sévères.

15 La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en  
oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient  
respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante.  
Cependant, jusqu'à récemment, il n'existe pas de procédé de polymérisation  
radicalaire permettant d'obtenir des polymères séquencés.

20 Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est  
développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante".  
La polymérisation radicalaire procède par croissance par propagation de  
macroradicaux. Ces macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se  
25 recombinent de façon irréversible par couplage ou dismutation. Lorsque la  
polymérisation se déroule en présence de plusieurs comonomères, la variation  
de composition du mélange est infiniment faible devant le temps de vie du  
macroradical de sorte que les chaînes présentent un enchaînement des unités  
monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

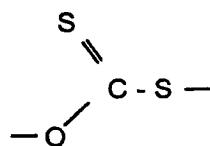
30 Récemment des techniques de polymérisation radicalaire  
contrôlée ont été mises au point, dans lesquelles les extrémités de chaînes de  
polymères peuvent être réactivées sous forme de radical par scission  
homolytique de liaison (par exemple C-O, ou C-Halogène).

La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
- 5 2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
  - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
  - 10 • une distribution des masses resserrée,
  - 3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,
  - 4. la possibilité de préparer des copolymères séquencés.

Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est supérieure ou égale à la vitesse de propagation) et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères séquencés.

WO 98/58974 décrit un procédé de polymérisation radicalaire vivante permettant d'accéder à des copolymères séquencés par un procédé sans irradiation UV, par mise en œuvre de composés xanthates, dont la fonction est :



Cette polymérisation radicalaire permet de préparer des polymères séquencés en l'absence de source UV, à l'aide de tous types de monomères. Les polymères obtenus ne contiennent pas d'impuretés métalliques néfastes à

leur utilisation. Ils sont fonctionnalisés en bout de chaîne et présentent un indice de polydispersité faible, inférieur à 2, voire à 1,5.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation à l'aide de nouveaux précurseurs de type xanthate.

5 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type xanthate au cours duquel les masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  des polymères obtenus sont bien contrôlées, c'est-à-dire proches des valeurs théoriques  $M_n$  th, et ceci tout au long de la réaction de polymérisation.

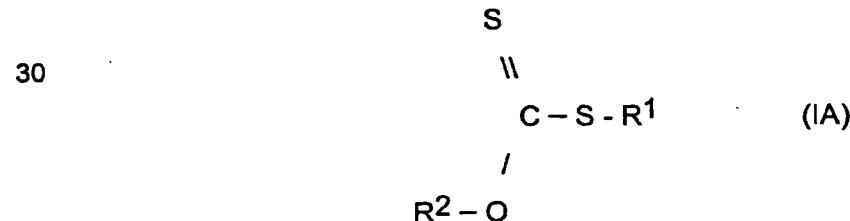
10 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type xanthate pour la synthèse d'homopolymères et de copolymères séquencés présentant un indice de polydispersité ( $M_w/M_n$ ) faible, c'est-à-dire proche de 1.

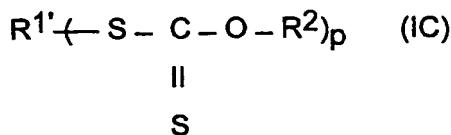
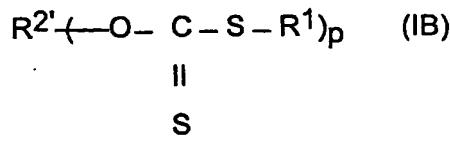
15 Les travaux des inventeurs ont permis d'aboutir à un procédé de polymérisation radicalaire dans lequel des homopolymères ou des copolymères séquencés peuvent être préparés selon un processus présentant un contrôle remarquable et substantiellement plus important que les procédés connus à ce jour.

20 Ce procédé met en œuvre des xanthates d'un type particulier qui représentent par eux-mêmes des molécules nouvelles.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de préparation de polymères, caractérisé en ce qu'on met en contact :

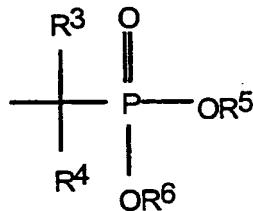
25 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé,  
- au moins une source de radicaux libres, et  
- au moins un composé (I) de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :





10 dans lesquelles :

- $R^2$  et  $R^{2'}$  identiques ou différents représentent un groupe de



20

**dans laquelle :**

•  $R^3$  et  $R^4$  identiques ou différents sont choisis parmi un groupe halogène,  $-NO_2$ ,  $-SO_3R$ ,  $-NCO$ ,  $CN$ ,  $R$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-NR_2$ ,  $-COOR$ ,  $O_2CR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-NCOR_2$ ,  $C_nF_{2n+1}$  avec  $n$  compris entre 1 et 20, de préférence égal à 1

H ou un groupe choisi parmi :

- alkyle,
- alcényle,
- alcynyle,
- cycloalcényle,
- cycloalcynyle,
- aryle éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou

non

35                            alkaryle,  
                                  aralkyle,

hétéroaryle,

éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi halogène, =O, =S, OH, alcoxy, SH, thioalcoxy, NH<sub>2</sub>, 5 mono ou di-alkylamino, CN, COOH, ester, amide, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> (n compris entre 1 et 20), et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P,

10 - ou un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment

15 • ou R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont attachés un groupe =O ou =S ou un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,

20 • R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> identiques ou différents représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour R

15 • ou R<sup>5</sup> ou R<sup>6</sup> forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement interrompu par un hétéroatome choisi parmi O, S, N et P

20 - R<sup>1</sup> et R<sup>1'</sup> identiques ou différents représentent un groupe tel que défini ci-dessus par R<sup>3</sup> ou R<sup>4</sup>,

- p représente un nombre entier de 2 à 10.

25 Selon l'invention, le terme "alkyle" désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de 1 à 20 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tert-butyle, isobutyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle ou icosyle.

30 Par "alcényle", on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone comprenant une ou plusieurs doubles liaisons. Des exemples de groupes alcényle particulièrement préférés sont les groupes alcényle portant une seule double liaison tels que -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vinyle ou allyle.

35 Par "alcynyle", on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone comprenant une ou plusieurs triples liaisons. Des exemples de groupes alcynyle particulièrement préférés sont les groupes alcynyle portant une seule triple liaison tel que -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡CH.

Le terme "cycloalkyle" désigne des groupements hydrocarbonés saturés qui peuvent être mono- ou polycycliques et comprennent de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 8. On préfère plus particulièrement les groupements cycloalkyle monocycliques tels que cyclopropyle, cyclobutyle, 5 cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclononyle, cyclodécycle, cycloundécycle et cyclododécycle.

Par "cycloalcényle", on entend selon l'invention un groupe dérivé d'un groupe cycloalkyle tel que défini ci-dessus, présentant une ou plusieurs doubles liaisons, de préférence une double liaison.

10 Par "cycloalcynyle", on entend selon l'invention un groupe dérivé d'un groupe cycloalkyle tel que défini ci-dessus, présentant une ou plusieurs triples liaisons, de préférence une triple liaison.

15 Le terme "aryle" représente un groupement hydrocarboné mono- ou bicyclique aromatique comprenant 6 à 10 atomes de carbone, tel que phényle ou naphtyle.

Par "alkaryle", on entend un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, substitué par un groupe aryle.

Par "aralkyle", on entend un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, substitué par un groupe aryle.

20 Par "alcoxy", on entend un groupe O-alkyle ayant généralement de 1 à 20 atomes de carbone, notamment méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Par "halogène" on entend un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode.

25 Lorsque le groupe alkyle est éventuellement halogéné, on préfère qu'il représente perfluoroalkyle et notamment pentafluoroéthyle ou trifluorométhyle.

Le terme "hétéroaryle" désigne des groupes aromatiques monocycliques de 5 à 7 chaînons ou bicycles de 6 à 12 chaînons comprenant un, deux ou trois hétéroatomes endocycliques choisis parmi O, N et S. Des exemples en sont les groupes furyle, thiényle, pyrrolyle, oxazolyle, isoxazolyle, thiazolyle, isothiazolyle, imidazolyle, pyrazolyle, oxadiazolyle, triazolyle, thiadiazolyle, pyridyle, pyridazinyle, pyrazinyle et triazinyle.

Les hétéroaryles préférés comprennent de 4 à 5 atomes de carbone et de 1 à 2 hétéroatomes.

Le terme groupe hétérocyclique désigne des cycles carbonés saturés ou de préférence insaturés monocycliques ou bicycliques ayant de 5 à 5 12 chaînons et présentant 1, 2 ou 3 hétéroatomes endocycliques choisis parmi O, N et S. Ce sont généralement des dérivés des groupes hétéroaryles décrits ci-dessus. De préférence, l'hétérocycle lorsqu'il est insaturé comprend une seule double liaison. Des exemples préférés d'hétérocycles insaturés sont dihydrofuryle, dihydrothiényle, dihydropyrrolyle, pyrrolinyle, oxazolinyle, 10 thiazolinyle, imidazolinyle, pyrazolinyle, isoxazolinyle, isothiazolinyle, oxadiazolinyle, pyranyle et les dérivés mono- insaturés de la pipéridine, du dioxane, de la pipérazine, du trithiane, de la morpholine, du dithiane, de la thiomorpholine, ainsi que tétrahydropyridazinyle, tétrahydropyrimidinyle, et tétrahydrotriazinyle.

15 Lorsque l'un des groupes ci-dessus représente un groupe aryle éventuellement condensé à un hétérocycle insaturé, l'hétérocycle insaturé présente de 5 à 7 chaînons et préféablement une seule insaturation en commun avec le groupe aryle.

20 Le procédé selon l'invention consiste donc à mettre en contact une source de radicaux libres, un monomère éthyléniquement insaturé et un composé (I) de formule (IA), (IB) ou (IC).

25 Ce composé (I) porte une fonction xanthate. Selon la caractéristique essentielle de l'invention, la fonction xanthate porte un groupe R<sup>2</sup> ou R<sup>2</sup>', qui est substitué par un groupe P(O)(OR<sup>5</sup>)(OR<sup>6</sup>) tel que défini ci-dessus.

Avantageusement, le groupe R<sup>3</sup> est un groupe électroattracteur.

30 Selon une variante préférée, R<sup>2</sup> représente un groupe tel que défini précédemment, et R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome. Les groupes R<sup>3</sup> préférés sont les suivants :

- CF<sub>3</sub>,
- CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,
- C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>,

Selon une autre variante préférée, R<sup>3</sup> représente un groupe CN ou NO<sub>2</sub>.

Avantageusement, R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène. Les groupes R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent de préférence un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique avantageusement en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

On peut citer notamment les groupes méthyle, éthyle, isopropyle, propyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, n-pentyle, hexyle, cyclohexyle, heptyle, éthylhexyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, docyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle.

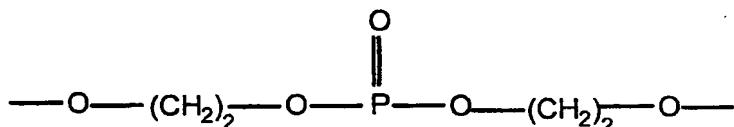
Ces groupes peuvent être présents sous les différentes formes isomères possibles.

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent également représenter un groupe alkyle substitué comportant un ou plusieurs substituants identiques ou différents. On peut citer notamment les groupes substituants acyles tels que acétyle ; alkoxy tels que méthoxy, butoxy, phényloxy, cyclohexyloxy ; halogéno, notamment chloro et fluoro ; hydroxy ; aryle, tels que phényle et naphtalényle ; aralkyle ; alcényle, notamment hénényle, cyclohéényle et propényle.

Un sous-groupe particulièrement avantageux est constitué par les groupes alkyle substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène, de préférence de fluor, le groupement C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>-CH<sub>2</sub> (n étant tel que défini précédemment) étant particulièrement préféré.

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent également former ensemble un groupe cyclique comprenant un atome de phosphore, par exemple un groupe

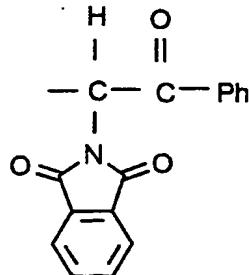
25



Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les composé (I) lorsque R<sup>1</sup> est un groupe choisi parmi :

- CH(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>Et)
- CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)
- CH(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>

- $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})(\text{S-C}_6\text{H}_5)$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ , et



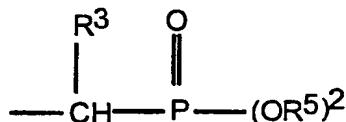
5

dans lesquelles Et représente un groupe éthyle et Ph représente un groupe phényle.

Les groupes  $R^1$  et  $R^{1'}$  peuvent également représenter une chaîne polymère issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation. Pour les composés de formule (IC), on préfère ceux pour lesquels  $R^{1'}$  est le groupe  $-CH_2-$  phényl  $-CH_2-$  ou le groupe  $-CHCH_3CO_2CH_2CH_2CO_2CHCH_3-$ .

**R<sup>2</sup> est de préférence un groupe :**

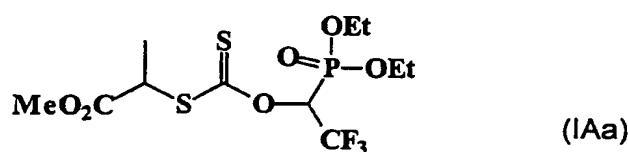
15

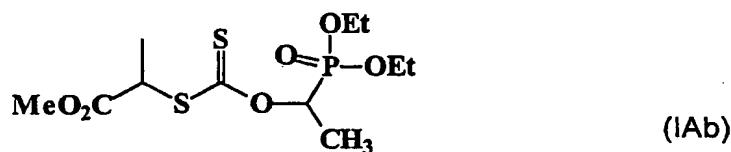


avec  $R^3$  étant  $CF_3$ ,  $CF_2CF_2CF_3$ ,  $C_6F_{13}$  ou  $CN$  et  $R^5$  étant un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , de préférence éthyle.

Selon le mode préféré de l'invention, le procédé de polymérisation met en œuvre un composé (I) de formule (IA). Les composés de formule (IA) préférés sont les suivants.

25

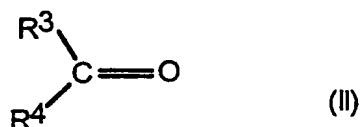




Les composés de formule (IA) peuvent notamment être obtenus  
par :

a) réaction d'un composé carbonylé de formule générale II :

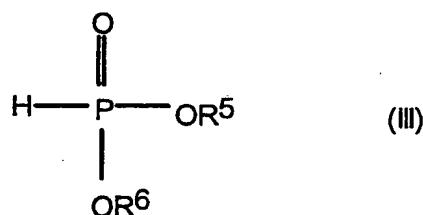
10



15

$R^3$  et  $R^4$  étant tels que définis ci-dessus, avec un phosphite de formule générale III :

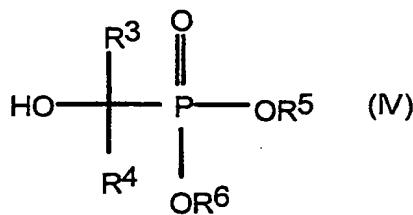
20



25

$R^5$  et  $R^6$  étant tels que définis ci-dessus,  
pour former un composé de formule générale IV :

30



$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^6$  étant tels que définis ci-dessus,

b) réaction du composé de formule IV avec du disulfure de carbone  $CS_2$  en présence d'un alcoolate de métal  $M^+OR^-$  pour conduire à un xanthate de formule V :



dans laquelle  $R^2$  est tel que défini précédemment et M représente un cation, notamment de métal alcalin ;

10 c) réaction du composé de formule V avec un composé de formule VI :



15 dans laquelle  $R^1$  est tel que défini ci-dessus et X représente un atome d'halogène, pour conduire au composé de formule (IA) tel que défini ci-dessus.

20 Les composés de formule générale IB sont obtenus de la même manière à partir de composés polyhydroxylés correspondant à l'alcool de formule générale IV.

Les composés de formule générale IC sont obtenus de la même manière à partir de l'analogue polyhalogéné de l'halogénure d'alkyle de formule générale VI.

25 Les composés de formule générale II sont disponibles dans le commerce ou peuvent être aisément préparés par l'homme du métier, à l'aide de procédures classiques.

Les phosphites de formule générale III peuvent ainsi être préparés par réaction entre un alcool et  $PCl_3$ , de manière connue de l'homme du métier.

30 Lorsque les groupes  $R_5$  et/ou  $R_6$  ont un nombre de carbone élevée, on préfère tout d'abord préparer des phosphites de bas poids moléculaire, par exemple un diéthylphosphite puis par une voie de transestérification remplacer les groupes éthoxy par des groupes alkoxy de poids moléculaire supérieur.

Dans le cas des phosphites aromatiques, on préfère préparer tout d'abord le triphénylphosphite et le faire réagir avec de l'acide phosphoreux pour obtenir le diphenylphosphite.

On peut aussi préparer les phosphites suivants :

5 diméthyl phosphite  
diéthyl phosphite  
dipropyl phosphite  
dibutyl phosphite  
10 dipentyl phosphite  
dihexyl phosphite  
diheptyl phosphite  
dioctyl phosphite  
dinonyl phosphite  
15 didécyl phosphite  
diundécyl phosphite  
didocyl phosphite  
ditridécyl phosphite  
ditetradécyl phosphite  
20 dihexadécyl phosphite  
dioctadécyl phosphite  
bis[2-(acétyloxy)éthyl] phosphite  
bis(4-butoxybutyl) phosphite  
bis[2-(cyclohexyloxy)méthyléthyl] phosphite  
25 bis(méthoxyméthyl) phosphite  
bis[2-chloro-1-(chlorométhyl)éthyl] phosphite  
bis(2-chloroéthyl) phosphite  
bis(2-chloropropyl) phosphite  
bis(2,3-dihydroxypropyl) phosphite  
30 bis(2-hydroxyéthyl) phosphite  
bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodeca fluoroheptyl) phosphite  
bis(2-fluoroéthyl) phosphite  
bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl) phosphite  
bis(2,2,3-tétrafluoropropyl) phosphite  
35 bis(2,2,2-trifluoroéthyl) phosphite  
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodécafluoro heptyl méthyl phosphite  
méthyl 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl phosphite

méthyl 2,2,3,3-tétrafluoropropyl phosphite  
diphényl phosphite  
bis(4-méthylphényl) phosphite  
bis(4-nonylphényl) phosphite  
5 di-1-naphthalényl phosphite  
dicyclohexyl phosphite  
di-2-cyclohexen-1-yl phosphite  
di-2-propényl phosphite  
2,7-dioxo(2,7-H)1,3,6,8-tétraoxa-2-7-diphosphacyclodécane

10

De la même manière qu'indiqué ci-dessus, on peut préparer des phosphites dans lesquels  $R_5$  et  $R_6$  sont différents à partir des composés d'alcools différents correspondants.

15

Selon le procédé de l'invention, la source de radicaux libres est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. Cependant, pour certains monomères, tels que le styrène, un amorçage thermique suffit à générer des radicaux libres.

20

Dans le premier cas, l'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants:

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de t-butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutyrate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalate, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

25

- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azo-bis(isobutyronitrile), le 2,2'-azo-bis(2-butyronitrile), le 4,4'-azo-bis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azo-bis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azo-bis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azo-bis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le

2,2'-azo-bis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azo-bis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azo-bis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azo-bis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azo-bis (isobutyramide) dihydrate,

5                   - les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

- les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,
- 10                 . les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,
- 15                 . les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est généralement déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé (II), de préférence d'au plus 5 % en mole.

20                 Selon le procédé de l'invention, les monomères éthyléniquement insaturés sont plus particulièrement choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

25                 Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique respectivement de l'acide méthacrylique avec les alcools en C<sup>1</sup>-C<sup>12</sup> hydrogénés ou fluorés, de préférence C<sup>1</sup>-C<sup>8</sup>. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

30                 Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont 5 notamment :

- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,

- les halogénures de vinyle,

- les acides mono- et di- carboxyliques à insaturation éthylénique

10 comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumrique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,

15 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.

- les monomères éthyléniquement insaturés comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-20 acrylamidométhylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,

- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,

- les monomères éthyléniquement insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique 25 contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple 30 l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.

Pour la préparation des polyvinylamines, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par

exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Pour la préparation des polyalcoolvinyliques, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques 5 d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Les types et quantités de monomères polymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale 10 particulière à laquelle est destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De préférence, elle est mise en oeuvre en émulsion.

De préférence, le procédé est mis en oeuvre de manière semi- 15 continue.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est 20 comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et éventuellement de l'initiateur de polymérisation.

Généralement, le procédé est mis en oeuvre en l'absence de 25 source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre le contrôle des masses moléculaires moyenne en nombre  $M_n$  des polymères. Ainsi, ces masses  $M_n$  sont proches des valeurs théoriques  $M_n$  th,  $M_n$  th étant 30 exprimée par la formule suivante :

$$M_n \text{ th} = \frac{[M]_0}{[P]_0} \frac{X}{100} M_0$$

dans laquelle :

- $[M]_0$  représente la concentration molaire initiale en monomère ;
- $[P]_0$  représente la concentration initiale en composé

5 précurseur;

-  $X$  représente la conversion du monomère exprimée en pourcentage :

- $M_0$  représente la masse molaire du monomère (g/mol).

10 Selon la présente invention, le contrôle de  $M_n$  est visible en début de polymérisation, et reste présent lors de l'avancement de la réaction.

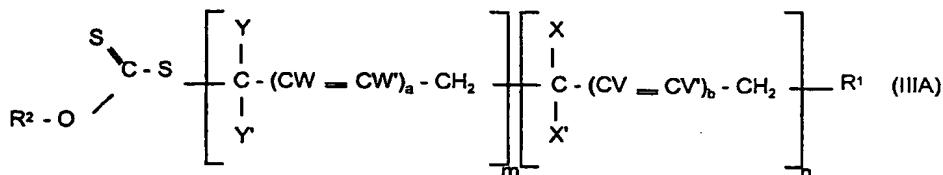
En outre, le procédé de polymérisation selon la présente invention conduit à des polymères présentant un faible indice de polydispersité ( $Ip = M_w/M_n$  avec  $M_w$  : masse moléculaire moyenne en poids), proche de 1.

15 L'invention concerne donc également les compositions susceptibles d'être obtenues par le procédé décrit ci-dessus qui consiste à mettre en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres et au moins un composé de formule (IA), (IB) ou (IC).

20 Généralement, ces compositions polymères présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

L'invention a également pour objet une composition comprenant majoritairement un polymère de formule générale (IIIa) :

25



dans laquelle :

- $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis précédemment ;
- $V$ ,  $V'$ ,  $W$  et  $W'$ , identiques ou différents, représentent H, un groupe

alkyle ou halogène ;

5 -  $X$ ,  $X'$ ,  $Y$  et  $Y'$ , identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe  $R^7$ ,  $OR^7$ ,  $O_2COR^7$ ,  $NHCOH$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NHR^7$ ,  $NR_2$ ,  $R_2N^+O^-$ ,  $NHCOR^7$ ,  $CO_2H$ ,  $CO_2R^7$ ,  $CN$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR^7$  ou  $CONR_2$ , dans lesquels  $R^7$  est tel que défini précédemment pour  $R$ ,

- $a$  et  $b$  identiques ou différents valent 0 ou 1 ;

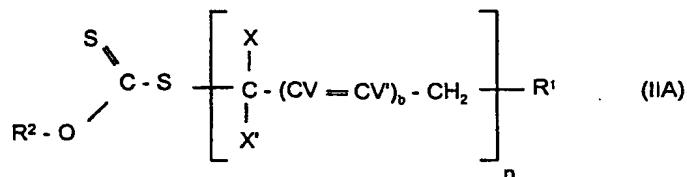
10 -  $m$  et  $n$  identiques ou différents sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents.

15 L'invention a plus particulièrement pour objet une composition comprenant un homopolymère de formule générale (IIIA) telle que définie ci-dessus dans laquelle les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou un copolymère séquencé de formule générale (IIIA) telle que définie ci-dessus dans laquelle les motifs unitaires répétitifs sont différents.

Ces polymères séquencés sont issus de la mise en contact :

20 - d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $CYY' (= CW - CW')_b = CH^2$ ,

- d'un polymère précurseur de formule générale (IIA) :



25 - et d'une source de radicaux libres.

L'invention concerne notamment les polymères séquencés qui présentent au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,

- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

5

L'invention concerne en outre un procédé de préparation de polymères séquencés multiblocs dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé de polymérisation précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- 10 - à la place du composé (I) de formule (IA), (IB) ou (IC) le polymère issu de la mise en oeuvre précédente, dit polymère précurseur.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère séquencé selon l'invention peut donc consister à :

15 (1) synthétiser un polymère précurseur par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé, d'une source de radicaux libres et d'un composé de formule (IA), (IB) ou (IC),

20 (2) utiliser le polymère précurseur obtenu à l'étape (1) pour préparer un polymère séquencé dibloc par mise en contact de ce polymère précurseur avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé et une source de radicaux libres.

Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir ainsi un polymère séquencé multibloc.

25 Si on répète la mise en oeuvre une autre fois, on obtiendra un polymère séquencé tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère séquencé "quadribloc", et ainsi de suite. De cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère séquencé présentant un bloc polymère supplémentaire.

30 Pour la préparation de polymères séquencés multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère séquencé issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

Les composés de formule (IB) et (IC) sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composés, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir un copolymère à  $n$  blocs. Ainsi, si  $p$  vaut 2

5 dans la formule (IB) ou (IC), le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IB) ou (IC). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation avec un deuxième monomère M2, pour former un copolymère tribloc. Ce polymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune de ses extrémités par polymérisation avec un

10 troisième monomère M3, pour former un copolymère "pentabloc" en seulement trois étapes. Si  $p$  est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères séquencés dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque

15 l'on souhaite obtenir des polymères séquencés homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

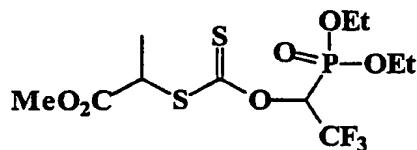
20 Comme pour le procédé de polymérisation de polymères monoblocs, ce procédé de polymérisation de polymères séquencés présente l'avantage de conduire à des polymères séquencés présentant un indice de polydispersité faible. Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères séquencés.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

5

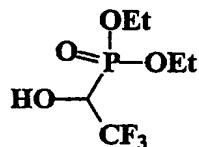
**Exemple 1 :**

Préparation du 2-[1-Diéthoxy-phosphoryl]-2,2,2-trifluoro-éthoxythiocarbonylsulfanyl)-propionic acid éthyl ester (xanthate IAa)



10

*Synthèse du 2,2,2-trifluoro-1-hydroxy-éthyl-phosphonic acid diethyl ester (alcool IVa)*



15

Une solution de fluoral hydrate (10g, solution aqueuse 75%, 64.6 mmol) et de diéthylphosphite  $\text{HP(O)(OEt)}_2$  (64.6 mmol) dans la triéthylamine (9 mL, 64.6 mmol) est agitée à température ambiante pendant 15 heures. Après évaporation rapide sous pression réduite (température du bain inférieure ou égale à 40°C), le résidu liquide est purifié par flash chromatographie (Petrol/acétone 10 : 1 puis éther pur et éther/méthanol 10 :1) pour donner le composé IVa désiré avec un rendement de 82%.

IR (film) 3400, 2992, 2918, 1640, 1268  $\text{cm}^{-1}$  ; MS (IC)  $m/z$  237 [ $\text{MH}^+$ ] ;  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.08 (s, 1H), 4.12-4.38 (m, 5H), 1.33 (t, 25 J=7.1 Hz, 3H).

*Synthèse du 2-[1-Diéthoxy-phosphoryl]-2,2,2-trifluoro-éthoxythiocarbonylsulfanyl)-propionic acid éthyl ester (xanthate IAa)*

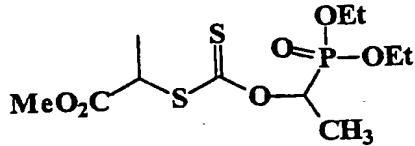
A une suspension de NaH (1.03 g, 60% en dispersion dans l'huile, 25.75 mmol) dans le DMF (30 ml) refroidie à 0°C, est ajoutée goutte à goutte une solution de 5g (21.18 mmol) d'alcool IVa dans le DMF (6 ml). Après 30 minutes à 0°C, 2.65 ml (44 mmol) de CS<sub>2</sub> sont ajoutés et l'agitation est maintenue 15 minutes puis 3.51 ml (26.7 mmol) d'éthyl-2-bromopropionate sont ajoutés. Le mélange est laissé à 0°C pendant 23 heures puis est neutralisé par addition d'une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl, extrait par de l'acétate d'éthyle (3 fois) puis séché sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation des solvants et purification par flash chromatographie (silice, Petrol/acétate d'éthyle 9 :1), le xanthate IAa est isolé avec un rendement de 21%.

IR (film) 2982, 2931, 1736, 1450, 1158 cm<sup>-1</sup> ; MS (IC) *m/z* [MH]<sup>+</sup> ;  
<sup>1</sup>H NMR ( MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.03-4.37 (m, 7H), 1.75 (d, J=6.8 Hz, 3H), 1.20-1.56 (m, 9H) ; <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 198.0, 170.3, 64.8, 64.7, 61.9, 40.2, 28.4, 15.9, 15.8, 13.8.

15

Exemple 2 :

**Préparation du 2-[1-Diéthoxy-phosphoryl)-éthoxythiocarbonyl sulfanyl]-propionic acid éthyl ester (xanthate IAa)**



20

A une suspension de NaH (645 mg, 60% en dispersion dans l'huile) dans le THF (30 ml) refroidie à -78°C, sont ajoutés goutte à goutte 2.07 ml (16.13 mmol) de diéthylphosphite HP(O)(OEt)<sub>2</sub>. La réaction est agitée à -78°C pendant 40 mns, puis à 0°C pendant 30 minutes. A cette température, 847 µl (15.16 mmol) d'acétaldéhyde sont alors additionnés et le mélange est laissé revenir à température ambiante pendant 2h30mns. 4.8 ml (80.64 mmol) de CS<sub>2</sub> sont ensuite additionnés et après 30 mns à 0°C, 2.08 ml (16.02 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate sont ajoutés. L'agitation est maintenue encore 30 mns puis la réaction est neutralisée par addition d'une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl, extraite par l'acétate d'éthyle (3 fois) puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation des

solvants et purification par flash chromatographie (silice, heptane/acétate d'éthyle 2 :8 puis acétate d'éthyle pur), le xanthate **IAb** est isolé avec un rendement de 30%.

5 IR (film) 2983, 2935, 1736, 1641, 1213, 1040  $\text{cm}^{-1}$  ; MS (IC)  $m/z$  359  $[\text{MH}]^+$  ;  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.11-4.26 (m, 8H), 1.52-1.63 (m, 6H), 1.26-1.39 (m, 9H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  198.0, 170.9, 74.6, 74.5, 71.9, 71.8, 63.2, 63.1, 63.0, 62.9, 61.8, 47.9, 47.6, 17.1, 16.9, 16.5, 16.4, 14.6, 14.1.

10

**Exemple 3 :**

Polymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence du xanthate

**IAa (I).**

On introduit dans un tube de Carius :

15 -  $3.6 \cdot 10^{-3}$  mmol d'azo-bis isobutyronitrile (AIBN) (0.6 mg),  
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g)  
- 0,12 mmol de xanthate **IAa** (51,5 mg)  
-  $1.08 \text{ cm}^3$  de toluène.

20

Le tube est connecté à une rampe à vide, plongé dans l'azote liquide, puis on effectue trois cycles "congélation / vide / retour à l'ambiante" sur le contenu du tube afin de le dégazer. Il est ensuite scellé sous vide. Après retour à l'ambiante, il est immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. Le tube est sorti du bain d'huile après 8 heures et plongé dans l'azote liquide pour stopper la polymérisation et être analysé. Le polymère est récupéré par ouverture du tube puis évaporation des traces de monomère résiduel.

25

On contrôle:

30 - la conversion en monomère par gravimétrie.  
- la conversion en xanthate (par GPC, détection UV)  
-  $M_n$  et  $M_w/M_n$  par GPC

La conversion en monomère est de 88.4 %.

La conversion en xanthate est de 100 %.

$M_n$  vaut 7300 g/mol.

$M_w/M_n$  vaut 1,18.

A titre comparatif, une réaction effectuée dans les mêmes conditions de température et de concentration initiales, le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle) (ou O-Ethyl S-(1-methoxycarbonylethyl) dithiocarbonate) conduit à un polymère présentant un indice de polydispersité proche de 1,80.

**Exemple 4 :**

10 **Polymérisation du styrène en présence du xanthate IAa (II).**

On introduit dans un tube de Carius :

- 14,4 mmol de styrène (1,5 g)
- 0,18 mmol de xanthate IAa (74,2 mg)

15

Selon le même protocole expérimental que celui décrit dans l'exemple précédent, la réaction est menée à 110°C et est stoppée cette fois-ci au bout de 48 heures et le polymère est analysé.

20 La conversion en monomère est de 74,4 %.

La conversion en xanthate est de 100 %.

$M_n$  vaut 6500 g/mol.

$M_w/M_n$  vaut 1,14.

25 A titre comparatif, une réaction effectuée dans les mêmes conditions de température et de concentration initiales, le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle) (ou O-Ethyl S-(1-methoxycarbonylethyl) dithiocarbonate) conduit à un polymère présentant un indice de polydispersité proche de 2.

30 **Exemple 5 :**

**Polymérisation de l'acétate de vinyle en présence du xanthate IAa (III).**

On introduit dans un tube de Carius :

- 17,4 mmol d'acétate de vinyle (1,5 g)
- 0,22 mmol de xanthate IAa (89,8 mg)
- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg)

5

Selon le même protocole expérimental que celui décrit dans l'exemple précédent, la réaction est réalisée à 80°C, puis stoppée cette fois-ci au bout de 8 heures. Le polymère est ensuite analysé.

10 La conversion en monomère est de 11,3 %.

La conversion en xanthate est de 100 %.

$M_n$  vaut 1300 g/mol.

$M_w/M_n$  vaut 1,17.

15

**Exemple 6 :**

**Polymérisation du styrène en présence du xanthate IAa (IV).**

On introduit dans un tube de Carius :

20 - 43,2 mmol de styrène (4,5 g)

- 0,184 mmol de xanthate IAa (76 mg)

Selon le même protocole expérimental que celui décrit dans l'exemple 1, la réaction est menée à 110°C et est stoppée cette fois-ci au bout de 48 heures et 25 le polymère est analysé.

La conversion en monomère est de 71,3 %.

La conversion en xanthate est de 100 %.

$M_n$  vaut 16200 g/mol.

30  $M_w/M_n$  vaut 1,13.

**Exemple 7 :****Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacrylate d'éthyle :**

5 Selon le même protocole expérimental que celui décrit dans l'exemple 1, la réaction est menée à 80°C et est stoppée cette fois-ci au bout de 10 heures et le polymère est analysé.

10 - 3g de polystyrène IV  
- 1,85 g (18,5 mmol) d'acrylate d'éthyle  
- 3 mg d'AIBN (0,018 mmol)  
- 5 ml de toluène

15 La conversion en monomère est de 87,3 %.  
 $M_n$  vaut 23700 g/mol.  
 $M_w/M_n$  vaut 1,17.

20 **Exemple 8 :**

**Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacrylate****de t-butyle :**

25 Selon le même protocole expérimental que celui décrit dans l'exemple 1, la réaction est menée à 80°C et est stoppée cette fois-ci au bout de 10 heures et le polymère est analysé.

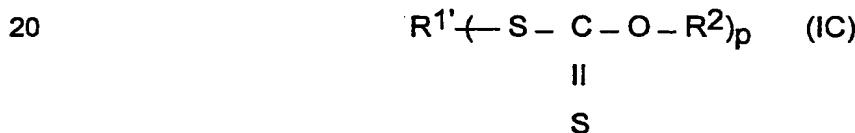
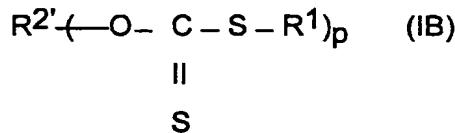
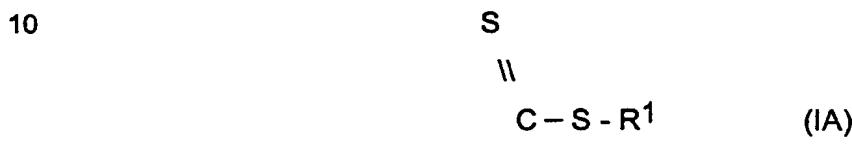
30 - 1g de polystyrène II  
- 2,96 g (23 mmol) d'acrylate de t-butyle  
- 2,5 mg d'AIBN (0,015 mmol)  
- 5 ml de toluène

La conversion en monomère est de 91 %.  
 $M_n$  vaut 21100 g/mol.  
 $M_w/M_n$  vaut 1,19.

REVENDICATIONS

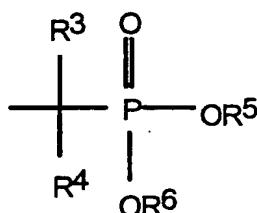
1. Procédé de préparation de polymères, caractérisé en ce qu'on  
5 met en contact :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- au moins une source de radicaux libres, et
- au moins un composé de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :



dans lesquelles :

25 -  $R^2$  et  $R^{2'}$  identiques ou différents représentent un groupe de  
formule :



dans laquelle :

5       $R^3$  et  $R^4$  identiques ou différents sont choisis parmi un groupe halogène,  $-NO_2$ ,  $-SO_3R$ ,  $-NCO$ ,  $CN$ ,  $R$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-NR_2$ ,  $-COOR$ ,  $O_2CR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-NCOR_2$ ,  $C_nF_{(2n+1)}$  avec  $n$  compris entre 1 et 20, de préférence égal à 1 dans lesquels les groupes  $R$  identiques ou différents représentent  $H$  ou un groupe choisi parmi :

- alkyle,
- alcényle,
- 10      - alcynyle,
- cycloalcényle,
- cycloalcynyle,
- aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non,
- 15      - alkaryle,
- aralkyle,
- hétéroaryle,

20      éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi halogène,  $=O$ ,  $=S$ ,  $OH$ , alcoxy,  $SH$ , thioalcoxy,  $NH_2$ , mono ou dialkylamino,  $CN$ ,  $COOH$ , ester, amide,  $C_nF_{2n+1}$ , et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi  $O$ ,  $S$ ,  $N$ ,  $P$ ,  
25      - ou un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment

- ou  $R^3$  et  $R^4$  forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont attachés un groupe  $=O$ ,  $=S$  ou un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,
- $R^5$  et  $R^6$  identiques ou différents représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour  $R$
- ou  $R^5$  ou  $R^6$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en  $C_2$ - $C_4$ , éventuellement interrompu par un hétéroatome choisi parmi  $O$ ,  $S$  et  $N$ ,

30       $- R^1$  et  $R^{1'}$  identiques ou différents représentent un groupe tel que défini ci-dessus par  $R^3$  ou  $R^4$ ,

          -  $p$  représente un nombre entier de 2 à 10.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R<sup>3</sup> représente un groupe électroattracteur.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 précédentes, caractérisé en ce que R<sup>3</sup> représente un groupe alkyle substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome, ou un groupe cyano.

4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que  $R^4$  représente un atome d'hydrogène.

10

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que R<sup>3</sup> est choisi parmi les groupes suivants :

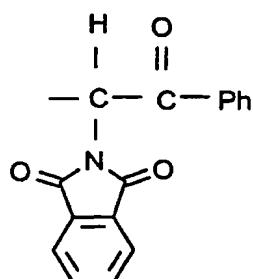
- $\text{CF}_3$ ,
- $\text{CF}_2\text{CF}_3$ , et
- $\text{C}_6\text{F}_{13}$ .

15

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R<sup>1</sup> est choisi parmi les groupes :

- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})$
- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$
- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$
- $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})(\text{S-C}_6\text{H}_5)$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ , et

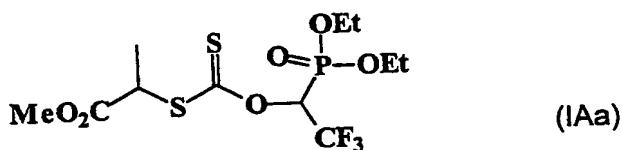
20



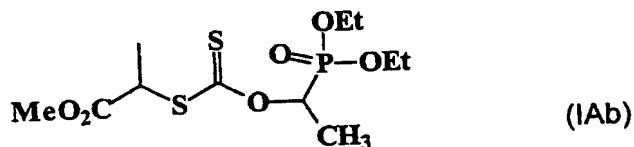
25

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la polymérisation met en œuvre un composé de formule (IA).

5 8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IA) est choisi parmi :



10



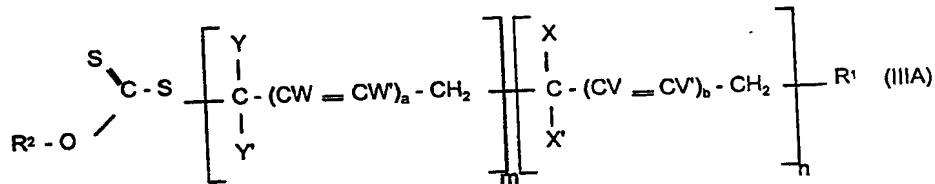
15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques et les nitriles vinyliques.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle et le propionate de vinyle.

25 11. Composition polymère susceptible d'être obtenue par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé, une source de radicaux libres et un composé de formule (IA), (IB) ou (IC) tel que défini aux revendications 1 à 6.

12. Composition polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'elle présente un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

5 13. Composition comprenant majoritairement un polymère de formule générale (IIIA) :



10 dans laquelle :

- $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  sont tels que définis à la revendication 1 ;
- $\text{V}$ ,  $\text{V}'$ ,  $\text{W}$  et  $\text{W}'$ , identiques ou différents, représentent  $\text{H}$ , un groupe

alkyle ou un halogène :

- $\text{X}$ ,  $\text{X}'$ ,  $\text{Y}$  et  $\text{Y}'$ , identiques ou différents représentent  $\text{H}$ , un

15 halogène ou un groupe  $\text{R}^7$ ,  $\text{OR}^7$ ,  $\text{O}_2\text{COR}^7$ ,  $\text{NHCOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}^7$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{R}_2\text{N}^+ \text{O}^-$ ,  $\text{NHCOR}^7$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}^7$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CONH}_2$ , dans lesquels  $\text{R}^7$  est choisi parmi les groupes R tels que définis à la revendication 1 ;

- $\text{a}$  et  $\text{b}$  identiques ou différents valent 0 ou 1 ;

- $\text{m}$  et  $\text{n}$  identiques ou différents sont supérieurs ou égaux à 1, et

20 lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents.

14. Composition polymère selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère de formule générale IIIa) est un homopolymère, les motifs unitaires répétitifs étant identiques.

25 15. Composition polymère selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère de formule générale IIIa) est un polymère séquencé, les motifs unitaires répétitifs étant différents.

16. Procédé de préparation d'une composition comprenant un polymère multibloc selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 10 en utilisant :

10 en utilisant :

5                    - des monomères différents de la mise en oeuvre précédente ; et  
                  - à la place du composé précurseur de formule (IA), (IB) ou (IC), le polymère séquencé issu de la mise en oeuvre précédente.

17. Polymère séquencé selon la revendication 15, caractérisé en  
10 ce qu'il présente au moins deux polymères séquencés choisis parmi les  
associations suivantes :

15 - polystyrène/polyacrylate de méthyle,  
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,  
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,  
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,  
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle  
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

### 18. Composés de formules générales Ia à Ic :

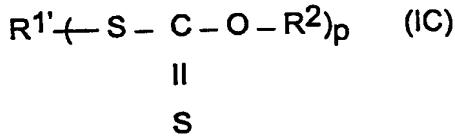
20



25



30

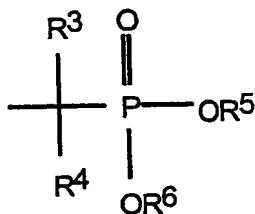


5

dans lesquels:

- $R^2$  et  $R^{2'}$  identiques ou différents représentent un groupe de formule :

10



15

dans laquelle :

- $R^3$  et  $R^4$  identiques ou différents représentent un groupe halogène,  $-NO$ ,  $-SO_3R$ ,  $-NCO$ ,  $CN$ ,  $R$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-NR_2$ ,  $-COOR$ ,  $O_2CR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-NCOR_2$ ,  $C_nF_{(2n+1)}$  avec  $n$  compris entre 1 et 20, de préférence égal à 1

20 dans lesquels les groupes R identiques ou différents représentent H ou un groupe choisi parmi :

25

- alkyle,
- alcényle,
- alcynyle,
- cycloalcényle,
- cycloacynyle,
- aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou

30 non,

- alkaryle,
- aralkyle,
- hétéroaryle,

35

éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi halogène,  $=O$ ,  $=S$ ,  $OH$ , alcoxy,  $SH$ ,  $NH_2$ , mono- ou

dialkylamino, CN, COOH, ester, amide,  $\text{CF}_3$ , et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P, et substitué par un ou

- ou un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment

5                   • ou  $R^3$  et  $R^4$  forment ensemble avec l'atome de carbone, ils sont attachés un groupe  $=O$ ,  $=S$  ou un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,  $R^5$  et  $R^6$  identiques ou différents représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour R

10  $C_4$ , éventuellement interrompu par un hétéroatome choisi parmi O, S et N,

- ou  $R^5$  ou  $R^6$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée  $C_2$
- $R^1$  et  $R^{11}$  identiques ou différents représentent un groupe tel que défini ci-dessus par  $R^3$  ou  $R^4$ ,
- $p$  représente un nombre entre de 2 à 10,

15 – p représente un nombre entier ou nul, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont deux groupes identiques ou différents choisis parmi R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sous réserve que lorsque R<sub>1</sub> représente un groupe alkyle, et R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un groupe R tel que défini ci-dessus, R est nécessairement substitué par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi halogène, =O, =S, OH, alcoxy, SH, thioalcoxy, NH<sub>2</sub>, mono ou dialkylamino, CN, COOH, ester, amide, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P.

20 19. Composés selon la revendication 18, caractérisés en ce que R<sup>3</sup>  
représente un groupe électroattracteur.

20. Composés selon la revendication 18, caractérisés en ce que R<sup>3</sup> 25 représente un groupe alkyle substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome, ou un groupe cyano.

21. Composés selon la revendication 18, caractérisés en ce que R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène.

30 22. Composés selon la revendication 18, caractérisés en ce que R<sup>3</sup> est choisi parmi les groupes suivants :  
- CF<sub>3</sub>,

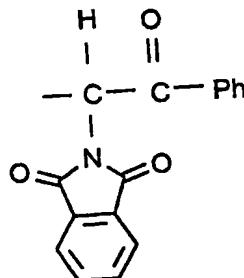
- $\text{CF}_2\text{CF}_3$ , et
- $\text{C}_6\text{F}_{13}$ .

23. Composés selon la revendication 18, caractérisés en ce que  $\text{R}^1$

5 est choisi parmi les groupes :

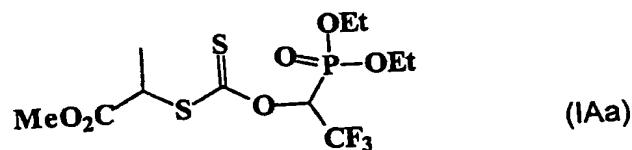
- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})$
- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$
- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$
- $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Et})(\text{S-C}_6\text{H}_5)$
- $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ , et

10

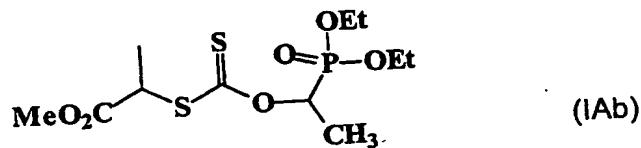


24. Composés selon la revendication 18, caractérisés en ce que le  
composé de formule (IA) est choisi parmi :

15

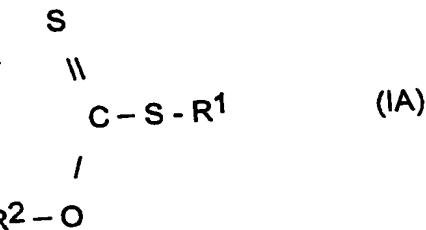


20

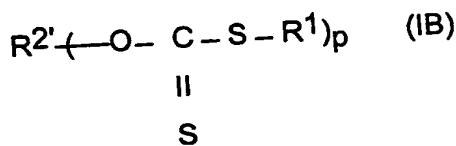


## 25. Utilisation de composés de formules générales IA à IC :

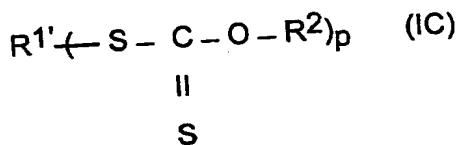
5



10



15

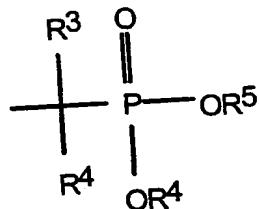


dans lesquels:

-  $R^2$  et  $R^2'$  identiques ou différents représentent un groupe de

20 formule :

25



dans laquelle :

30  $R^3$  et  $R^4$  identiques ou différents représentent un groupe halogène, $-NO^2$ ,  $-SO^3R$ ,  $-NCO$ ,  $CN$ ,  $R$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-NR_2$ ,  $-COOR$ ,  $O_2CR$ ,  $-CONR_2$ ,  $-NCOR_2$ , $C_nF_{(2n+1)}$  avec  $n$  compris entre 1 et 20, de préférence égal à 1dans lesquels les groupes  $R$  identiques ou différents représentent

H ou un groupe choisi parmi :

35

- alkyle,

- alcényle,
- alcynyle,
- cycloalcényle,
- cycloacynyle,
- aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou

5

non,

- alkaryle,
- aralkyle,
- hétéroaryle,

10

éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes identiques ou différents choisis parmi halogène, =O, =S, OH, alcoxy, SH, thioalcoxy, NH<sub>2</sub>, mono- ou dialkylamino, CN, COOH, ester, amide, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, N, P,

15

- ou un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment

- ou R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont attachés un groupe =O, =S ou un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,
- R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> identiques ou différents représentent un groupe tel que

20

défini ci-dessus pour R

- ou R<sup>5</sup> ou R<sup>6</sup> forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement interrompu par un hétéroatome choisi parmi O, S et N,
- R<sup>1</sup> et R<sup>1'</sup> identiques ou différents représentent un groupe tel que défini ci-dessus par R<sup>3</sup> ou R<sup>4</sup>,

25

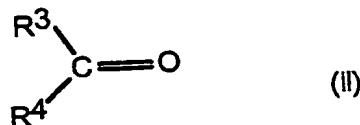
- p représente un nombre entier de 2 à 10,

pour la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères à insaturation éthylénique.

26. Procédé de préparation de composés de formule générale IA

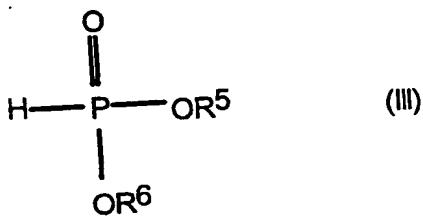
30 selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

a) réaction d'un composé carbonyle de formule générale II :



R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> étant tels que définis ci-dessus, avec un phosphite de formule générale III :

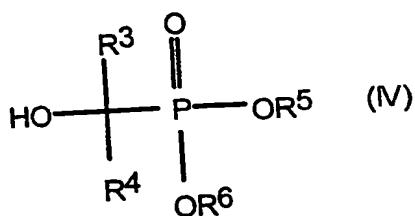
5



10

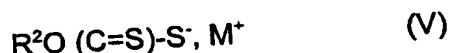
R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> étant tels que définis ci-dessus, pour former un composé de formule générale IV :

15



20

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> étant tels que définis ci-dessus, b) réaction du composé de formule IV avec du disulfure de carbone CS<sub>2</sub> en présence d'un alcoolate de métal M<sup>+</sup>OR<sup>-</sup> pour conduire à un xanthate de formule V :



25

dans laquelle R<sup>2</sup> est tel que défini précédemment et M<sup>+</sup> représente un cation, notamment de métal alcalin ;

30



c) réaction du composé de formule V avec un composé de formule VI :

dans laquelle R<sup>1</sup> est tel que défini ci-dessus et X représente un atome d'halogène, pour conduire au composé de formule (IA) tel que défini à la revendication 18.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 00/03458

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08F2/38 C08F293/00 C07F9/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BURKE, TERRENCE R., JR. ET AL: "Preparation of fluoro- and hydroxy-4-(phosphonomethyl)-D,L-phenylalanine suitably protected for solid-phase synthesis of peptides containing hydrolytically stable analogs of O-phosphotyrosine", J. ORG. CHEM. (1993), 58(6), 1336-40 XP002141808 See fig. 8b p.1337 _____	18,21
X	BURKE, TERRENCE R., JR. ET AL: "Phosphonate - containing inhibitors of tyrosine-specific protein kinases", J. MED. CHEM. (1991), 34(5), 1577-81 XP002141809 See fig. 8 p.1577 _____	18,21 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2001

Date of mailing of the international search report

27/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Internal Application No  
PCT/FR 00/03458

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 75207 A (FRANCK XAVIER ;ZARD SAMIR Z (FR); DESTARAC MATHIAS (FR); RHONE POU) 14 December 2000 (2000-12-14) claims 1-15 ---	1-26
A	US 3 901 932 A (HATANAKA TUTOMU ET AL) 26 August 1975 (1975-08-26) claim 1 column 2, line 15-47 column 3, line 21-30 ---	18, 21, 26
A	DATABASE CHEMABS "Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TADA, FUSAO ET AL: "Phosphonate esters for gear oil additives" retrieved from STN Database accession no. 84:92587 XP002141811 abstract & JP 50 111106 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 1 September 1975 (1975-09-01) ---	18, 21, 26
A	ANDERSON, GLEN T. ET AL: "Catalytic Antibodies in Synthesis: Design and Synthesis of a Hapten for Application to the Preparation of a Scalemic Pyrrolidine Ring Synthon for Ptilomycalin A", J. ORG. CHEM. (1996), 61(1), 125-32 XP002141810 See fig. 33 & 34 p.128 ---	18, 26
A	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 January 1998 (1998-01-15) claims 1-10 ---	1-26
A	FR 2 764 892 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24 December 1998 (1998-12-24) cited in the application page 8, line 30 -page 9, line 8 claims 1-10 ---	1-26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 00/03458

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0075207	A	14-12-2000	FR	2794463 A		08-12-2000
US 3901932	A	26-08-1975	JP	829188 C		14-09-1976
			JP	49126623 A		04-12-1974
			JP	51006128 B		25-02-1976
			GB	1420543 A		07-01-1976
JP 50111106	A	01-09-1975		NONE		
WO 9801478	A	15-01-1998	AU	728717 B		18-01-2001
			AU	3603397 A		02-02-1998
			BR	9710219 A		10-08-1999
			CA	2259559 A		15-01-1998
			CN	1228787 A		15-09-1999
			EP	0910587 A		28-04-1999
			JP	2000515181 T		14-11-2000
			TW	384292 B		11-03-2000
FR 2764892	A	24-12-1998	AU	8342598 A		04-01-1999
			BR	9810289 A		19-09-2000
			CN	1268958 T		04-10-2000
			EP	0991683 A		12-04-2000
			WO	9858974 A		30-12-1998
			HU	0002090 A		28-10-2000
			NO	996389 A		23-02-2000
			PL	337608 A		28-08-2000
			SK	174199 A		12-06-2000
			US	6153705 A		28-11-2000
			ZA	9805450 A		06-01-1999

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demand. Internationale No

PCT/FR 00/03458

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
**CIB 7 C08F2/38 C08F293/00 C07F9/40**

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

**CIB 7 C08F C07F**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data**

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BURKE, TERRENCE R., JR. ET AL: "Preparation of fluoro- and hydroxy-4-(phosphonomethyl)-D,L-phenylalanine suitably protected for solid-phase synthesis of peptides containing hydrolytically stable analogs of O-phosphotyrosine" , J. ORG. CHEM. (1993), 58(6), 1336-40 XP002141808 See fig. 8b p.1337	18,21
X	BURKE, TERRENCE R., JR. ET AL: "Phosphonate - containing inhibitors of tyrosine-specific protein kinases" , J. MED. CHEM. (1991), 34(5), 1577-81 XP002141809 See fig. 8 p.1577	18,21

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rose, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°  
PCT/FR 00/03458

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00 75207 A (FRANCK XAVIER ; ZARD SAMIR Z (FR); DESTARAC MATHIAS (FR); RHONE POU) 14 décembre 2000 (2000-12-14) revendications 1-15 ----	1-26
A	US 3 901 932 A (HATANAKA TUTOMU ET AL) 26 août 1975 (1975-08-26) revendication 1 colonne 2, ligne 15-47 colonne 3, ligne 21-30 ----	18,21,26
A	DATABASE CHEMABS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TADA, FUSAO ET AL: "Phosphonate esters for gear oil additives" retrieved from STN Database accession no. 84:92587 XP002141811 abrégé & JP 50 111106 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 1 septembre 1975 (1975-09-01) ----	18,21,26
A	ANDERSON, GLEN T. ET AL: "Catalytic Antibodies in Synthesis: Design and Synthesis of a Hapten for Application to the Preparation of a Scalemic Pyrrolidine Ring Synthon for Ptilomycalin A", J. ORG. CHEM. (1996), 61(1), 125-32 XP002141810 See fig. 33 & 34 p.128 ----	18,26
A	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ; MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998 (1998-01-15) revendications 1-10 ----	1-26
A	FR 2 764 892 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24 décembre 1998 (1998-12-24) cité dans la demande page 8, ligne 30 -page 9, ligne 8 revendications 1-10 ----	1-26

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale N°

PCT/FR 00/03458

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0075207 A	14-12-2000	FR	2794463 A	08-12-2000
US 3901932 A	26-08-1975	JP	829188 C	14-09-1976
		JP	49126623 A	04-12-1974
		JP	51006128 B	25-02-1976
		GB	1420543 A	07-01-1976
JP 50111106 A	01-09-1975	AUCUN		
WO 9801478 A	15-01-1998	AU	728717 B	18-01-2001
		AU	3603397 A	02-02-1998
		BR	9710219 A	10-08-1999
		CA	2259559 A	15-01-1998
		CN	1228787 A	15-09-1999
		EP	0910587 A	28-04-1999
		JP	2000515181 T	14-11-2000
		TW	384292 B	11-03-2000
FR 2764892 A	24-12-1998	AU	8342598 A	04-01-1999
		BR	9810289 A	19-09-2000
		CN	1268958 T	04-10-2000
		EP	0991683 A	12-04-2000
		WO	9858974 A	30-12-1998
		HU	0002090 A	28-10-2000
		NO	996389 A	23-02-2000
		PL	337608 A	28-08-2000
		SK	174199 A	12-06-2000
		US	6153705 A	28-11-2000
		ZA	9805450 A	06-01-1999